

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151219

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C08F236/06
C08F279/02
C08L 25/06
C08L 55/02

(21)Application number : 07-336222

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : MATSUDA HIROAKI
ASAI MANABU

(54) TOUGHENING MATERIAL AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toughening material which can improve the impact resistance of a resin without detriment to its gloss and to provide a resin composition containing the same.

SOLUTION: A cis-1,4-polybutadiene having a cis 1,4-bond content of 60wt.% or above, a weight-average molecular weight (Mw) (as measured by gel permeation chromatography) of 100,000-1,000,000, an Mw/Mn ratio of 2.5 or below (Mn is the number-average (molecular weight) and an R_z/M_z ratio of 50×10^{-12} m.mol.kg⁻¹ R_z is the z-average square rotation radius, and M_z is the Z-average absolute molecular weight) is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3666520

[Date of registration] 15.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-151219

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 236/06	M N X		C 0 8 F 236/06	M N X
279/02	M Q P		279/02	M Q P
C 0 8 L 25/06	L D R		C 0 8 L 25/06	L D R
55/02	L M E		55/02	L M E

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平7-336222	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成7年(1995)11月30日	(72)発明者	松田 弘明 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(72)発明者	浅井 学 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 強靱化材及びそれを含んでなる樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 樹脂の光沢を損なわずに耐衝撃性を改善できる強靱化材及びその強靱化材を含んだ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 シス1, 4-結合が60%以上のゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量(M_w)が10万~100万で、該重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が2.5以下、且つZ平均平均二乗回転半径(R_z)とZ平均絶対分子量(M_z)の比(R_z/M_z)が50×10⁻¹²m・mol・kg⁻¹以上であるシス1, 4-ポリブタジエンゴムを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）が10万～100万で、該重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が2.5以下、且つZ平均平均二乗回転半径（Rz）とZ平均絶対分子量（Mz）の比（Rz/Mz）が $50 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上のシスー1、4-ポリブタジエンゴムからなる強靱化材。

【請求項2】 樹脂と請求項1記載の強靱化材を含んでなる樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載の強靱化材存在下に芳香族ビニルまたは芳香族ビニルおよび芳香族ビニルと共重合可能な単量体とを重合してなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂の耐衝撃性を改善するための強靱化材および耐衝撃性、光沢が改善された樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、シスー1、4-ポリブタジエンゴムは、ポリスチレンやABSなどの芳香族ビニル系樹脂の脆さ（耐衝撃性）を改良するために強靱化材として多用されている。しかしながら、近年、耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂の用途の拡大及び製品の品質向上を図る上から、優れた耐衝撃性を有すると共に良好な光沢を有する耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂が要望されており、従来のシスー1、4-ポリブタジエンの使用は光沢を損なう欠点が指摘されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、かかる状況に鑑み鋭意研究を重ねた結果、分子量分布が狭く、且つ分岐度が非常に小さいシスー1、4-ポリブタジエンゴムを強靱化材として用いると、樹脂の光沢を損なうことなく耐衝撃性を十分に改善できること、特に該強靱化材の存在下に芳香族ビニルまたは芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体とを重合した樹脂組成物が十分に耐衝撃性や光沢に優れることを見出し本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）が10万～100万で、該重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が2.5以下、且つZ平均平均二乗回転半径（Rz）とZ平均絶対分子量（Mz）の比（Rz/Mz）が $50 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上のシスー1、4-ポリブタジエンゴムからなる強靱化材、樹脂と該強靱化材を含んでなる樹脂組成物、及び該強靱化材存在下に芳香族ビニルまたは芳香族ビニルおよび芳香族

ビニルと共重合可能な単量体とを重合してなる樹脂組成物が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】

シスー1、4-ポリブタジエンゴム

本発明の強靱化材として用いられるシスー1、4-ポリブタジエンゴムは、シスー1、4-ブタジエン結合が主成分のポリブタジエンゴムで、通常シスー1、4-結合量が全結合ブタジエン量の60%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは95%以上である。残部のミクロ構造（トランスー1、4-ブタジエン結合量および1、2-ビニルブタジエン結合量）は、特に制限されない。

【0006】 シスー1、4-ポリブタジエンゴムの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、10万～100万、好ましくは20万～80万、より好ましくは30万～60万の範囲である。重量平均分子量が、過度に小さいと耐衝撃性に劣り、逆に、過度に大きいと光沢に劣り、いずれも好ましくない。

【0007】 シスー1、4-ポリブタジエンゴムの分子量分布は、上記測定される重量平均分子量（Mw）と同条件で測定される数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）で、2.5以下、好ましくは1.5～2.4、さらに好ましくは1.8～2.3の範囲である。分子量分布が、過度に大きいと光沢に劣り好ましくない。

【0008】 シスー1、4-ポリブタジエンゴムの分岐度は、昭光通商株式会社発行「多角度光散乱検出器DAWNご説明資料（発行日；1992年7月）」に基づきゲルパーミエーションクロマトグラフィーと多角度レーザー光散乱検出装置（以下、GPC-MALLS法と略記。）によって測定される各フラクションの平均二乗回転半径（Ri）および絶対分子量（Mi）を、下記一般式（1）及び（2）に従ってZ平均平均二乗回転半径（Rz）とZ平均絶対分子量（Mz）に算出した比（Rz/Mz）で、 $50 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上、好ましくは $55 \times 10^{-12} \sim 200 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、更に好ましくは $60 \times 10^{-12} \sim 100 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の範囲である。Rz/Mz値が、過度に小さいと光沢に劣り好ましくない。

$$Rz = \sum (Ci Mi Ri) / \sum (Ci Mi) \quad (1)$$

$$Mz = \sum (Ci Mi^2) / \sum (Ci Mi) \quad (2)$$

（式中、Ciは各フラクション濃度を示す。）

【0009】 ポリマーの分岐度は、Rz/Mz値が大きい程小さく、Rz/Mz値が小さい程大きくなる。本発明のRz/Mz値が $50 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上と大きいポリマーは、非常に分岐度の小さいポリマーである。

【0010】 ポリマーの分岐の度合を見る指標は、他に溶液粘度（SV）/ムーニー粘度（ML）の比が用いら

れるが、この方法では濃厚溶液を用いるのでポリマーの分子量や分子量分布に起因する分子間の相互作用が関与してしまい、真に分岐度を示しているとは言えない。本発明で規定する R_z/M_z 値は、上記GPC-MALLS法が希薄溶液で測定され、且つ絶対分子量当りの平均二乗回転半径の比を比べるので、 SV/ML 値より他の相互因子に影響されず、ポリマー分岐度の差異を比べることができる。

【0011】かかる分岐度が小さく (R_z/M_z 値が大きく)、且つ分子量分布 (M_w/M_n) が小さい本発明のシス-1, 4-ポリブタジエンゴムは、不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水からなる重合触媒を用いて、分子量調節剤およびオルトエステルの存在下に1, 3-ブタジエンを重合するに際し、水をハロゲン含有有機アルミニウム化合物に対するモル比で0.1以上、1, 3-ブタジエン1モル当り分子量調節剤を1~30ミリモルおよびオルトエステルを0.005~0.5ミリモルの範囲で使用するによって製造されるが、この方法に限定されるものではない。

【0012】ハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、例えば、一般式 $AlR_{3-n}X_n$ (式中、Rはアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、Xはハロゲン原子、nは1または2を示す。) で表されるものを用いることができる。式中のRは、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基を示し、好ましくはアルキル基である。Rの炭素数は、特に限定はないが、通常1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~5の範囲である。Xのハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子などで、より好ましくは塩素原子である。

【0013】好ましいハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、例えば、ジアルキルアルミニウムモノハライド化合物、ジシクロアルキルアルミニウムモノハライド化合物、ジアリールアルミニウムモノハライド化合物、アルキルアルミニウムジハライド化合物、シクロアルキルアルミニウムジハライド化合物、アリールアルミニウムジハライド化合物などが挙げられる。これらの中でも、ジアルキルアルミニウムモノハライド化合物、アルキルアルミニウムジハライド化合物などが好ましく、ジアルキルアルミニウムモノクロライド化合物、アルキルアルミニウムモノクロライド化合物が特に好ましい。

【0014】具体的には、例えば、ジメチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノフルオリド、ジエチルアルミニウムモノブROMイド、ジエ

チルアルミニウムモノアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド化合物；ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライドなどのジシクロアルキルアルミニウムモノハライド化合物；ジフェニルアルミニウムモノクロライドなどのジアリールアルミニウムモノハライド化合物；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、n-プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、n-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、n-ヘキシルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジフルオリド、エチルアルミニウムジブROMイドなどのアルキルアルミニウムジハライド化合物；シクロヘキシルアルミニウムジハライド化合物；フェニルアルミニウムジクロライドなどのアリールアルミニウムジハライド化合物；などが挙げられる。これらの中でも、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、n-プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、n-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどが特に好ましい。

【0015】これらのハロゲン含有有機アルミニウム化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の使用量は、1, 3-ブタジエン1モル当り通常0.01~1.0ミリモル、好ましくは0.1~5ミリモル、さらに好ましくは0.5~2ミリモルの範囲である。

【0016】遷移金属化合物としては、遷移金属を有し、且つ重合溶媒に可溶であれば特に制限されないが、通常、遷移金属の塩化合物が用いられる。遷移金属は、不完全なdまたはf亜殻を持つ金属元素またはそのような亜殻を持つ陽イオンを生ずる金属元素として定義され、通常、IUPAC無機化学命名法改訂版(1989年)による周期表第3~11族の元素が挙げられる。具体的には、例えば、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ランタン、ネオジウムなどが挙げられ、好ましくは鉄、コバルト、ニッケルで、特に好ましくはコバルトである。塩化合物としては、例えば、有機酸塩、有機錯体塩などが挙げられるが、好ましくは有機酸塩である。有機酸塩や有機錯体塩の炭素数は、格別限定はないが、通常1~30、好ましくは2~25、より好ましくは3~20の範囲である。有機酸塩としては、例えば、ヘキサ酸、オクテン酸、ステアリン酸、ナフテン酸、安息香酸などのモノカルボン酸塩が挙げられる。有機錯体塩としては、例えば、 β

ージケトン錯体塩、ピリジン錯体塩、ホスフィン錯体塩、オキシム錯体塩などが挙げられる。

【0017】好ましい遷移金属化合物としては、例えば、ヘキサン酸鉄、オクテン酸鉄、ステアリン酸鉄、アセチルアセトン鉄、ナフテン酸鉄、安息香酸鉄などの鉄有機酸塩；酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、酪酸コバルト、ヘキサン酸コバルト、オクテン酸コバルト、ラウリル酸コバルト、ステアリン酸コバルト、イソステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、安息香酸コバルトなどのコバルト有機酸塩；ヘキサン酸ニッケル、オクテン酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、安息香酸ニッケルなどのニッケル有機酸塩；アセチルアセトコバルトなどのコバルトβ-ージケトン錯体塩；アセチルアセトニッケルなどのニッケルβ-ージケトン錯体塩；塩化コバルトピリジン錯体塩などのコバルトピリジン錯体塩；塩化コバルトトリフェニルホスフィン錯体塩などのコバルトホスフィン錯体塩；コバルトジメチルグリオキシム錯体塩などのコバルトオキシム錯体塩；ニッケルジメチルグリオキシム錯体塩などのニッケルオキシム錯体塩；などが挙げられる。これらの中でも、酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、酪酸コバルト、ヘキサン酸コバルト、オクテン酸コバルト、ラウリル酸コバルト、ステアリン酸コバルト、イソステアリン酸コバルト、アセチルアセトコバルト、ナフテン酸コバルト、安息香酸コバルト、ヘキサン酸ニッケル、オクテン酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、アセチルアセトニッケル、ナフテン酸ニッケル、安息香酸ニッケルなどが好ましく、ヘキサン酸コバルト、オクテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、安息香酸コバルトなどが特に好ましい。

【0018】これらの遷移金属化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。遷移金属化合物の使用量は、要求される分子量、使用される分子量調節剤の種類及び量などによって適宜選択されるが、1、3-ブタジエン1モル当たり通常0.001～1ミリモル、好ましくは0.005～0.5ミリモル、より好ましくは0.01～0.1ミリモルの範囲である。

【0019】水は、触媒活性を安定的に向上させるとともに、生成ポリマーの分子量分布および分岐度を調整する上で重要になる。水の使用量は、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物に対するモル比で0.1以上で、好ましくは0.2～0.8、さらに好ましくは0.3～0.6範囲である。水の使用量が過度に少ない場合は、得られるシス-1，4-ポリブタジエンの分岐度が大きく且つ分子量分布も広く好ましくない。一方、水の量が過度に多いと、重合物がゲル化する場合があり好ましくない。水は、通常、重合溶媒あるいは1，3-ブタジエンの重合溶液にハロゲン含有有機アルミニウム化合物を添加する前にこれらの媒体に添加分散される。

【0020】重合溶媒としての不活性有機溶媒は、シス-1，4-ポリブタジエンゴムを溶解し、前記の重合触媒の活性に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素類、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、ブテン-1等の脂肪族不飽和炭化水素類などが挙げられる。

【0021】これらの不活性有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用される。溶媒の使用量は、単量体濃度が通常5～50重量%、好ましくは10～35重量%の範囲なるように調整される。

【0022】使用される分子量調節剤は、シス-1，4-ポリブタジエンゴムの重合反応で一般に使用されるものが用いられ、通常、分子内に炭素-炭素不飽和結合を1個、あるいは共役しない2個以上の炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和炭化水素化合物が用いられる。不飽和炭化水素化合物の炭素数は、特に限定はないが、通常2～30、好ましくは2～20、好ましくは3～15である。

【0023】好ましい分子量調節剤としては、例えば、α-オレフィン化合物、内部オレフィン化合物、末端アセチレン化合物、内部アセチレン化合物、アレン化合物、非共役ジエン化合物などが挙げられる。これらの中でも、α-オレフィン化合物、アレン化合物、非共役ジエン化合物などが好ましく、アレン化合物、環状の非共役ジエン化合物がより好ましく、アレン化合物が特に好ましい。

【0024】具体的には、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどのα-オレフィン；アセチレン、プロピレン、1-ブチンなどの末端アセチレン化合物；2-ブチン、2-ペンチン、2-ヘキシン、3-ヘキシンなどの内部アセチレン化合物；プロパジエン、1，2-ブタジエン、1，2-ペンタジエンなどのアレン化合物；1，4-ペンタジエン、1，5-ペンタジエン、1，5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエンなどの非共役ジエン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、プロパジエン、1，2-ブタジエン、1，2-ペンタジエン、1，4-ペンタジエン、1，5-ペンタジエン、1，5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエンなどが好ましく、プロパジエン、1，2-ブタジエン、1，2-ペンタジエン、1，5-シクロオクタジエンなどが特に好ましい。

【0025】これらの分子量調節剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。分子量調節剤の使用量は、特に生成ポリマーの分岐度にも影響し、1，3-ブタジエン1モル当たり、1～3

0ミリモル、好ましくは1.5～20ミリモル、より好ましくは2～10ミリモルの範囲である。分子量調節剤の使用量が過度に少ないと、ポリマー分岐度が十分に小さくならず、ロール巻き付き性や発熱性等の加硫物性が劣り、逆に、過度に多いと重合体の分子量の調整が困難で十分な分子量を持つ重合体が得難くなり、いずれも好ましくない。

【0026】使用されるオルトエステルは、カルボン酸類のカルボキシ基がトリアルキルオキシ基に変わったトリエステル体であれば特に限定はないが、通常モノカルボン酸のトリアルキルエステル体が用いられる。モノカルボン酸の炭素数は、特に限定はないが、通常1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6の範囲である。トリアルキルオキシ基のアルキルの炭素数は、それぞれ異なっても同じでもよく、特に限定はないが、通常1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6の範囲である。

【0027】好ましいオルトエステルとしては、例えば、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリヘキシルなどのオルト蟻酸エステル類；オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリヘキシルなどのオルト酢酸エステル類；オルトプロピオン酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリエチルなどのオルトプロピオン酸エステル類；オルト酪酸トリメチル、オルト酪酸トリエチルなどのオルト酪酸エステル類；オルトオクタン酸トリメチル、オルトオクタン酸トリエチルなどのオルトオクタン酸エステル類；オルトステアリン酸トリメチル、オルトステアリン酸トリエチルなどのオルトステアリン酸エステル類などが挙げられる。これらの中でも、オルト蟻酸エステル類、オルト酢酸エステル類などが好ましく、オルト蟻酸エステル類が特に好ましい。

【0028】これらのオルトエステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。オルトエステルの使用量は、1,3-ブタジエン1モル当たり0.005～0.5ミリモル、好ましくは0.01～0.1ミリモル、より好ましくは0.01～0.05ミリモルの範囲である。オルトエステルの使用量が過度に少ないと生成ポリマーの分岐度及び分子量分布を小さくすることができず、また生成ポリマーがゲル化し易くなる等の欠点を有し、逆に、過度に多いと重合活性が低下し生産性に劣り、いずれも好ましくない。

【0029】本発明のシス-1,4-ポリブタジエンゴムの特徴である狭い分子量分布および小さい分岐度は、反応の水分量、分子量調節剤量およびオルトエステル量を制御することによって達成される。即ち、触媒中の水分量を高めるだけでは、分子量分布および分岐度を小さくするために限度があり、また重合中にゲルを発生する等の問題が生じる。一方、分子量分布および分岐度を小さくするのに効果的な方法はオルトエステルの添加量を

多くすることであるが、しかし、オルトエステル単独では、過度に使用量が多くなると十分な重合活性が得れない等の問題が生じる。また分子量調節剤は、ポリマーの分岐度を小さくする。活性の度合は、分子量調節剤の種類によって異なるが、好ましくは非共役ジエン系の分子量調節剤を使用する場合、さらに好ましくはアレン化合物を使用する場合に大きい。

【0030】重合反応は、回分式、連続式のいずれでもよく、重合温度が通常0～100℃、好ましくは10～60℃の範囲で、重合圧力が通常0～5気圧（ゲージ圧）の範囲で行なわれる。反応終了後、反応混合物にアルコールなどの重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで常法に従って生成ポリマーを分離、洗浄、乾燥して目的のポリブタジエンを得ることが出来る。

【0031】樹脂組成物

本発明の強靱化材は、上記シス-1,4-ポリブタジエンゴムを用い、樹脂の光沢を損なうことなく十分に耐衝撃性を改善することができる。強靱化材としての該シス-1,4-ポリブタジエンゴムは、通常単独で使用されるが、必要に応じて、他のゴムを併用してもよい。他のゴムとしては、例えば、中低シス-1,4-ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンテーパーブロック共重合体ゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合体ゴムなどが挙げられる。これらの他のゴムは、本発明の目的を損ない範囲で用いられ、その使用量は、全ゴム成分中の通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

【0032】耐衝撃性を改善するための樹脂としては、格別限定はないが、好ましくは芳香族ビニル系樹脂が用いられる。芳香族ビニル系樹脂としては、例えば、芳香族ビニル単独重合体樹脂または芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体との共重合体樹脂などが挙げられる。

【0033】芳香族ビニルとしては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチル-1,4-ジクロルスチレン、2,4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらの芳香族ビニルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上が組み合わせて用いることができる。

【0034】芳香族ビニルと共重合可能な単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-クロロアクリロニトリルなどのニトリル系単量体；

メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸メチルエステルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和脂肪酸系単量体；フェニルマレイミド等が挙げることができる。これらの中でも、ニトリル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、不飽和脂肪酸系単量体などが好ましく、ニトリル系単量体が特に好ましい。これらの芳香族ビニルと共重合可能な単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0035】芳香族ビニル系樹脂中の芳香族ビニルと芳香族ビニルと共重合可能な単量体の割合は、用途に応じて適宜選択されるが、（芳香族ビニルの結合量）／（芳香族ビニルと共重合可能な単量体の結合量）の重量比で通常（20～100）／（80～0）、好ましくは（40～100）／（60～0）、より好ましくは（60～100）／（40～0）の範囲である。

【0036】本発明の樹脂組成物は、上記強硬化材と樹脂を常法に従って混合して得ることができる。例えば、両成分を混合機を用いて機械的に混合することができる。強硬化材と樹脂の混合割合は、用途に応じて適宜選択されるが、（強硬化材）／（樹脂）の重量比で通常（1～40）／（99～60）、好ましくは（2～30）／（98～70）、より好ましくは（3～20）／（97～80）の範囲である。

【0037】本発明の最も好ましい樹脂組成物は、上記強硬化材の存在下に芳香族ビニルまたは芳香族ビニルおよび芳香族ビニルと共重合可能な単量体を重合して得ることができる。

【0038】強硬化材と単量体（芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体）の使用割合は、生成する樹脂組成物の用途に応じて適宜選択されるが、（強硬化材）／（芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体）の重量比で通常（1～40）／（99～60）、好ましくは（2～30）／（98～70）、より好ましくは（3～20）／（97～80）の範囲である。

【0039】芳香族ビニルと芳香族ビニルと共重合可能な単量体の使用割合は、生成する樹脂組成物の用途に応じて適宜選択されるが、（芳香族ビニル）／（芳香族ビニルと共重合可能な単量体）の重量比で通常（20～100）／（80～0）、好ましくは（40～100）／（60～0）、より好ましくは（60～100）／（40～0）の範囲である。

【0040】重合方法としては、格別限定はなく、例えば、乳化重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状-懸濁二段重合法などの組合せ多段重合法などが挙げられる。これらの中でも、塊状重合法、塊状-懸濁二段重合法などが特に好ましい。

【0041】塊状重合法により樹脂組成物を製造する場

合は、例えば、前記強硬化材を芳香族ビニルまたは芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体に溶解させ、必要に応じて、希釈溶剤、流動パラフィンやミネラルオイルなどの内部潤滑剤、酸化防止剤、連鎖移動剤などを加えた後、無重合触媒の場合は、通常80～200℃において加熱重合し、触媒重合の場合は、重合触媒存在下、通常20～200℃において重合し、単量体（芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体）の重合転化率が60～90%なるまで重合操作が継続される。この場合、重合触媒を用いることがより好ましい。重合操作終了後、生成した樹脂組成物は、常法に従って、スチームストリッピング、加熱減圧溶媒除去あるいは揮発物除去設計された押出装置などにより未反応モノマーや希釈溶剤などを除去し回収することができる。得られた樹脂組成物は、必要によりペレット化または粉末化して実用に供される。

【0042】希釈溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素類；*n*-ブタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルイソプロピルケトンなどのケトン類；などが挙げられ、好ましくは芳香族炭化水素類である。これらの希釈溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いられ、その使用量は、全単量体の通常0～25重量%である。

【0043】重合触媒としては、通常、有機過酸化物やアゾ系触媒が用いられ、好ましくは有機過酸化物である。有機過酸化物としては、例えば、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのペルオキシケタール類；ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド類；ベンゾイルペルオキシド、*m*-トルオイルペルオキシドなどのジアルペルオキシド類；ジメリスチルペルオキシジカーボネートなどのペルオキシジカーボネート類；*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシエステル類；シクロヘキサノンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類；*p*-メンタヒドロペルオキシドなどのヒドロパーオキシド類などが挙げられる。アゾ系触媒としては、例えば、アゾビスイソプロチロニトリルなどが挙げられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。重合触媒の使用量は、単量体（芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体）100重量部に対して通常0.001～5重量部、好ましくは0.005～3重量部、より好ましくは0.01～1重量部である。

【0044】連鎖移動剤としては、例えば、 α -メチル

11

スチレンダイマー、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；1-フェニルブテン-2-フルオレン、ジペンテンなどのテルペン類；クロロホルムなどのハロゲン化合物などが挙げられる。

【0045】また、塊状-懸濁重合法においては、通常前記の塊状重合法と同様にして単量体の重合転化率が30～50%に達するまで部分的に重合を行い、次いで、この部分的に重合した重合溶液をポリビニルアルコール、カルボキシメルセルロースなどの懸濁安定剤及び／またはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤存在下で、さらに攪拌して反応を完結させる。生成した樹脂組成物は、濾過分離、遠心分離などの方法により単離し、水洗、乾燥を行い、必要に応じてペレット化または粉末化する。

【0046】かくして得られる本発明の樹脂組成物は、マトリックス中の強硬化材粒子の径（以下、ゴム粒子径という。）が0.01～10μm、好ましくは0.05～5μm、より好ましくは0.1～3μmの範囲である時に、耐衝撃性や光沢が高度にバランスされ好適である。

【0047】本発明の樹脂組成物は、所望により、通常の樹脂工業で使用される樹脂用配合剤を添加することができる。樹脂用配合剤としては、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、アテアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸または脂肪酸塩、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、充填剤、滑剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤などが挙げられる。樹脂用配合剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択される。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中の部及び％は特に断りのない限り重量基準である。また、実施例中の各種測定は、下記の方法に従った。

【0049】重量平均分子量（*M_w*）及び数平均分子量（*M_n*）は、東ソー株式会社製HLC-8020のゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、カラム；GMH-XL（東ソー株式会社製）2本並列、カラム温度；40℃、溶離液；テトラヒドロフラン、溶離液流量；1.0ml/min、サンプル濃度8mg/20ml（テトラヒドロフラン）の測定条件で測定し、標準ポリスチレン換算値として算出した。シス1,4-結合量は日本分光株式会社製IR-700の赤外分光光度計を用い、赤外線吸収スペクトル測定を行い、モレロ法により算出した。ムーニー粘度（*ML₁₊₄*, 100℃）は、JIS K 6301に従い、島津製作所製、SMV-201型ムーニーマシンを用い、L型ローターを用いて10

12

0℃にて1分予熱後、4分経過後の値を測定した。溶液粘度（*SV*）は、5%スチレン溶液とし、30℃でオストワルド粘度計を用いて測定した。分岐度は、上記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにワイアットテクノロジー社製の多角度レーザー光散乱検出器（DAWN F型）を組み合わせ、サンプル濃度を14mg/20ml（テトラヒドロフラン）とする以外は上記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定条件で絶対分子量（*M_i*）と平均二乗回転半径（*R_i*）を測定し、前記計算式に従いZ平均の値を算出し、Z平均平均二乗回転半径/Z平均分子量（*R_z*/*M_z*）を求めた。

【0050】製造例1

攪拌機、冷却用ジャケット及び還流冷却器の付いた容器250リットルのステンレス製重合反応容器を2基直列に継ぎ、以下のようにして連続重合を行った。ベンゼン/2-ブテン/1,3-ブタジエン（10/70/20重量%）の混合溶液を毎時70kgで配管中に流す中に、1,2-ブタジエンを毎時553ミリモル、オルト蟻酸トリメチルを毎時6.1ミリモル、水を毎時110ミリモル添加した。この混合液に更にジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時243ミリモル（ベンゼン溶液として）添加しながら重合反応容器に導入した。別の配管からオクテン酸コバルトを毎時9.6ミリモル添加し、20℃、滞留時間2時間で120時間の連続重合を行った。2基目の反応容器から生成したシス-1,4-ポリブタジエンの溶液を連続して抜き出し、メタノールを加えて重合反応を停止した。生成重合体に対して0.5重量%の4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールを添加後、スチームストリッピングによりシス-1,4-ポリブタジエンゴムを凝固回収した。80℃で1時間熱風乾燥し、ポリマー1とした。ポリマー1の特性値を表1に示した。

【0051】製造例2～3

表1記載の反応条件に従い、製造例1に準じポリマー2～3を製造した。それらポリマーの特性値を表1に示した。

【0052】

【表1】

13

※リマ-No.	1	2	3
重合条件			
(a)1,3-ブタジエン (mol/h)	259	259	259
(b)アクリル酸メチル (mmol/h)	9.6	10.9	9.7
(c)DEAC(*) (mmol/h)	243	243	227
(e)水 (mmol/h)	110	99	11
(f)ホト酸トリメチル (mmol/h)	6.1	5.8	5.8
(g)1,2-ブタジエン (mmol/h)	553	788	794
(e)/(c)	0.45	0.41	0.05
(f)/(a) ($\times 10^3$)	0.024	0.022	0.022
(g)/(a) ($\times 10^3$)	2.13	3.04	2.95
※リマ-特性			
シス-1,4-結含量 (%)	96.5	96.8	95.2
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100℃)	42	33	42
溶液粘度 (cSt)	140	80	75
M _w $\times 10^{-4}$	50	42	45
M _w /M _n	2.3	2.0	2.7
R _z /M _z $\times 10^{12}$ (g·mol/kg)	67	80	48

(*)シス-1,4-ブタジエンモノメチルアクリレート

14

【0053】実施例1～4、比較例1～2

攪拌装置付ステンレス製反応容器中で表2記載の単量体に上記製造例1～3で製造した表2記載のシス-1, 4-ポリブタジエンゴムを溶解させた後、表2記載の重合開始剤と連鎖移動剤を添加し、80℃で4時間重合を行った。その後、さらに110℃に保って重合を行い重合添加率が70重量%に達した時点で冷却し重合を停止させた。生成した樹脂組成物は、重合溶液からスチームストリッピングにて未反応モノマー及び溶剤を除去し回収した。次いで、樹脂組成物を粉碎機で粉碎し真空乾燥させた後、180℃のロールで練り、シート状に成型し朋来鉄鋼所社製シートペレタイザーを用いてペレット状にし、射出成型機で試験片を作成した。この試験片を用いて、各物性試験を行った。樹脂組成物中のゴム粒子径は、四酸化オスmiumで染色し、透過型電子顕微鏡で写真撮影し、平均粒子径を求めた。(尚、楕円径をしている場合の粒子径は、(長径+短径)/2の値を用いた)。アイゾット衝撃強度試験は、JIS K 7110に準じて行った。光沢は、JIS K 7105に準じて測定した。これらの結果を表2に示した。

【0054】

【表2】

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
※リマ-No.	1	2	2	2	3	3
使用量(g)	138	138	276	230	138	276
スチレン量(g)	2162	2162	2024	1552.5	2162	1552.5
アクリロニトリル量(g)	—	—	—	517.5	—	517.5
ベンゾイルパーオキサイド量(g)	4.6	4.6	4.6	5.75	4.6	5.75
n-ブチルメチルカプタン量(g)	2.3	2.3	2.3	4.6	2.3	4.6
ゴム粒子系(μm)	1.5	1.3	1.3	0.9	2.1	1.9
アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)	10.2	11.0	18.1	23	9.1	18
光沢(%)	85	87	75	85	68	65

【0055】本発明の実施態様を以下に示す。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (Mw) が 10 万～100 万で、該重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比

(Mw/Mn) が 2.5 以下、且つ Z 平均平均二乗回転半径 (Rz) と Z 平均絶対分子量 (Mz) の比 (Rz/Mz) が $5.0 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上のシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムからなる強硬化材。

(2) シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムのシスー 1, 4-含有量が 60 重量%以上である (1) 記載の強硬化材。

(3) 重量平均分子量 (Mw) のより好ましい範囲が 20 万～80 万である (1) または (2) 記載の強硬化材。

(4) 分子量分布 (Mw/Mn) のより好ましい範囲が 1.5～2.4 である (1)～(3) のいずれかに記載の強硬化材。

【0056】(5) 分岐度 (RZ/Mz) のより好ましい範囲が $5.5 \times 10^{-12} \sim 2.00 \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ である (1)～(4) のいずれかに記載の強硬化材。

(6) 樹脂用である (1)～(5) のいずれかに記載の強硬化材。

(7) 樹脂が、芳香族ビニル系樹脂である強硬化材。

(8) 樹脂と (1)～(5) のいずれかに記載の強硬化材を含んでなる樹脂組成物。

(9) 樹脂と強硬化材の割合が、(樹脂)/(強硬化材)の重量比で (60～99)/(40～1) の範囲である (8) 記載の樹脂組成物。

(10) 樹脂が、芳香族ビニル系樹脂である (8) または (9) 記載の樹脂組成物。

【0057】(11) (1)～(5) のいずれかに記載の強硬化材の存在下に芳香族ビニルまたは芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体とを重合してなる樹脂組成物。

(12) 強硬化材と単量体の割合が、(強硬化材)/(芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体)の重量比で (1～40)/(99～60) である (11) 記載の樹脂組成物。

(13) 芳香族ビニルと芳香族ビニルと共重合可能な単量体の割合が、(芳香族ビニル)/(芳香族ビニルと共重合可能な単量体)の重量比で (20～100)/(80～0) である (11) または (12) 記載の樹脂組成物。

(14) 芳香族ビニルと共重合可能な単量体が、アクリル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体または不飽和脂肪酸系単量体である (11)～(13) のいずれかに記載の樹脂組成物。

(15) マトリックス中の強硬化材の粒子系が、0.01～10 μm である (11)～(14) のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0058】(16) (1)～(5) のいずれかに記載の強硬化材の存在下に芳香族ビニルまたは芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体とを重合してなる樹脂組成物の製造方法。

(17) 強硬化材を芳香族ビニルまたは芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体に溶解してから重合する (16) 記載の製造方法。

(18) 重合触媒を添加する (16) または (17) 記載の製造方法。

(19) 重合触媒の使用量が、単量体 (芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体) 100 重量部に対して 0.001～5 重量部である (18) 記載の製造方法。

(20) 重合触媒が、有機過酸化物またはアゾ系触媒である (18) または (19) 記載の製造方法。

(21) 強硬化材と単量体の割合が、(強硬化材)/(芳香族ビニル及び芳香族ビニルと共重合可能な単量体)の重量比で (1～40)/(99～60) である (16)～(20) のいずれかに記載の製造方法。

(22) 芳香族ビニルと芳香族ビニルと共重合可能な単量体の割合が、(芳香族ビニル)/(芳香族ビニルと共重合可能な単量体)の重量比で (20～100)/(80～0) である (16)～(21) のいずれかに記載の製造方法。

(23) 芳香族ビニルと共重合可能な単量体が、アクリル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体または不飽和脂肪酸系単量体である (16)～(22) のいずれかに記載の製造方法。

(24) マトリックス中の強硬化材の粒子系が、0.01～10 μm である (16)～(23) のいずれかに記載の製造方法。

【0059】

【発明の効果】本発明を実施することにより得られる樹脂組成物は、耐衝撃性および光沢に優れるので、その特性を活かす各種用途、例えば、自動車部品、工業部品、家電部品、OA 機器部品、各種シート分野などの広い用途分野で使用することができる。